

2. táblázat

Az analitikai teljesítményt jellemző adatok összehasonlítása TMAH és W-tartalmú TMAH oldatok esetén

Szennyezők	2% (CH ₃) ₃ NOH			2% (CH ₃) ₃ NOH + 5% WO ₃			Meghatározási tartomány mg/dm ³
	Érzékenység mg/dm ³	s _r %	Kimutatási határ mg/dm ³	Érzékenység mg/dm ³	s _r %	Kimutatási határ mg/dm ³	
Al	0,81	1,82	0,18	1,37	1,74	0,28	0,2–1,5
Ca	0,050	10,17	0,10	0,040	2,37	0,062	0,08–0,2
Fe	0,064	1,77	0,035	0,078	0,35	0,018	0,05–0,2
K	0,005	0,94	0,0038	0,028	2,27	0,041	0,2–0,5
Mg	0,002	0,52	0,0010	0,024	0,29	0,0026	0,01–0,1
Mo	0,275	0,77	0,030	0,63	0,36	0,067	0,5–12
Na	0,0028	1,13	0,0045	0,0022	0,37	0,0042	0,05–0,5
Si	1,64	2,18	0,43	1,67	1,32	0,30	0,8–4

Érzékenység: a 0,0044 atomos abszorbanciához tartozó koncentráció

s_r: relatív szórás

Kimutatási határ: a vakoldattal mért szórás kétszereséhez tartozó koncentráció

Az elemzési módszer leírása

A vizsgálandó ammónium-paravolframát mintából 5,000 g-ot, volfrámsav mintából 3,000 g-ot teflon pohárba mérünk. Hozzáöntünk 20 cm³ lúgoldatot, mely ha minden nyomszennyező meghatározására szükség van, 10%-os tetrametilammónium-hidroxid, ha megelégszünk a szilícium, alumínium, molibdén és kalcium vizsgálatával, 5 mólos nátrium-hidroxid lehet. Rázogatás és melegítés közben a mintát teljesen feloldjuk. Az oldatokat 100 cm³-es mérőlombikba mossuk át és a lombikokat desztillált vízzel jelig töltjük. Vakoldatot is hasonlóan készítünk, minta bemérése nélkül. Ezekből az oldatokból az egyes fémek abszorbanciáját megmérjük, a háttér- és vakkorrekción az előbb elmondottak szerint kell elvégezni.

Az abszorbanciának koncentrációra hitelesítését kétféle módon végezhetjük:

1. Az ismert standard hozzáadás módszerével történő hitelesítéskor kétszeres, háromszoros adóciót végezve, az esetleges véletlen hibát kiküszöbölhetjük és a koncentrációfüggés linearitásáról meggyőződhetünk.

2. A kalibrációt üzemi sorozatelemzés céljára leggyorsabbá úgy tehetjük, ha néhány igen nagy gonddal elemzett mintát standardnak tekintünk és a további ismeretleneket ezekhez hasonlítjuk. Ebben az esetben a pipettázás művelete is elmarad, az elemzés valóban gyorsrá, rutinszerűvé válik.

Összefoglalás

Nagytisztaságú volfrámvegyületek nyomszennyezőinek mennyiségi meghatározása atomabszorpciós módszerrel végezhető. Vizsgálatok történtek a minták legkedvezőbb oldási és elemzési körülményeinek meghatározására, valamint a méréseket befolyásoló hatások felderítésére és azok kiküszöbölésének, illetve számításának lehetőségére. A vizsgálatok eredménye egy igen gyors és érzékeny elemzési eljárás.

Atomic absorption analysis of high purity tungsten compounds. F. Vajda

An atomic absorption method suitable for the quantitative determination of trace contaminants in high purity tungsten compounds is described. Experiments were carried out for determining the optimum conditions for the dissolution and analysis of samples, as well as for determining the factors influencing the measurements and for eliminating or calculating their effect. As a result of the measurements a very rapid and sensitive method of analysis could be developed.

Budapest, Bányászati Kutató Intézet.

Érkezett: 1978. II. 2.

Felületi izocianát komplex reakcióképességének vizsgálata Pt/Al₂O₃ katalizátoron*

SOLYMOSI FRIGYES, KISS JÁNOS és SÁRKÁNY JÁNOS

A korábbi infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból kitűnt, hogy nemesfém katalizátorokon az NO–CO reakció során felületi izocianát komp-

lex keletkezik^{1,2}. A Pt/Al₂O₃ katalizátoron két elnyelési sávot találtak 2267 cm⁻¹ és 2148 cm⁻¹-nél. Az első kovalensen kötött izocianáthoz,

dolgozat a konferencia kötetének 819–822. oldalán jelent meg.

¹ M. L. Unland: J. Catal., 31. 459. 1973.² M. L. Unland: J. Phys. Chem., 77. 1952. 1973.

* A dolgozat előadásra került a „The Seventh International Vacuum Congress and the Third International Conference on Solid Surfaces” elnevezésű konferencián Bécsben 1977. szeptember 12–16. között. Angol nyelven a

—NCO, a másodikat anionos izocianáthoz rendeltek. Az ezt követő kísérleteink további részleteket tártak fel a felületi komplex képződéséről, a Pt diszperzitásának és különböző hordozóknak a hatásáról^{3,4}.

A felületi izocianát komplexnek az NO katalitikus redukciójában játszott szerepe felderítése szempontjából alapvetően fontos az izocianát stabilitásának és reakcióinak ismerete. Az eddigi vizsgálatok erre vonatkozóan rendkívül kevés adatot szolgáltatottak. Eldöntésre vár a felületi izocianát koncentrációjának kérdése. Bár az izocianát komplex a hordozott platinán igen intenzív abszorpciós sávot ad, csupán az infravörös vizsgálatokból nem lehetett megadni a felületi izocianát csoportok számát és ezeknek a felületi Pt-atomokhoz való viszonyát.

A jelen munkában a Pt/Al₂O₃-on képződött felületi izocianát stabilitásával és különböző tényezőknek az izocianát bomlására gyakorolt hatásával foglalkozunk. A bomlástermékek kvitatív meghatározásával megkíséreljük megadni az izocianát felületi koncentrációját és ennek a felületi Pt-atomokhoz való viszonyát. Ezenkívül röviden ismertetjük a különböző gázok hatását az izocianát komplex stabilitására.

Kísérleti rész

Anyagok

A Pt/Al₂O₃-at Degussa Pt10 Cl Al₂O₃-nak H₂PtCl₆-tal való impregnálásával készítettük. Homogenizálás után a szuszpenziót 100 °C-on 16 óráig szárítottuk. A nagy nyomással (1670 kp/cm²) összehérselt tabletták optikai sűrűsége 10 mg/cm² volt. A Pt diszperzitását O₂–H₂-es titrálassal határoztuk meg.⁵ Mérések előtt a mintát a következő módon kezeltük:

1. 400 °C-on 60 percig szívattuk (10⁻³ Torr),
2. 30 percig 100 Torr oxigénben tartottuk 400 °C-on,
3. 15 percig 400 °C-on szívattuk,
4. 30 percig 100 Torr H₂-ben 400 °C-on redukáltuk.

Mérési módszerek

Az infravörös spektroszkópiai méréseket Spektromom 2000 (MOM) készülékben végeztük. Az infracella részletes leírását a korábbi dolgozatunkban közöltük³. A zsírmentes vákuum infracellát 10⁻³ Torr liter/sec áteresztőképességű porózus anyagon (Metrosil) keresztül az MS-10 tömegspektrométer vákuumrendszeréhez kapcsoltuk. Ezzel az elrendezéssel a felületen és a gáztérben történő változásokat egy időben tudtuk követni.

Az izocianát felületi komplexet a legtöbb esetben a következő módon állítottuk elő: 45 Torr gázkeveréket, mely 5% NO-t, 10% CO-t és 85% N₂-t tartalmazott, adszorbeáltattunk az előkezelt Pt/Al₂O₃-ra a reakció hőmérsékletén. Meghatározott idő után a gázkeveréket a reakció hőmérsékletén leszívattuk (10⁻¹ Torr), majd a mintát mágneses mozgatóval a cella szobahőmérsékleten tartott részébe húztuk. Korábbi eredményeinkkel egyezésben 300 °C alatt 2267 cm⁻¹-nél [—NCO] és 2080 cm⁻¹-nél (lineárisan kötött CO) találtunk elnyelési sávokat. Magasabb hőmérsékleten, 300 °C felett, 2140 cm⁻¹-nél egy közepes intenzitású csúcsot [NCO—] kaptunk.

³ F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer: J. Catal., 46. 297. 1977.

⁴ F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány: J. Catal., közlés alatt.

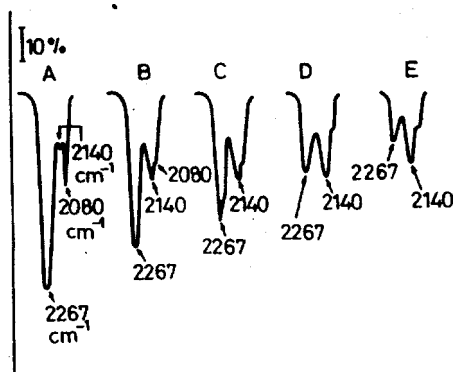
⁵ J. E. Benson, M. Boudart: J. Catal., 4. 704. 1965.

G. Weidenbach, M. Fürst: Chem. Tech. (Berlin) 15. 589. 1963.

Kísérleti eredmények ismertetése

Az izocianát komplexek bomlását először állandó szívátás közben vizsgáltuk 200–500 °C között. Megfigyeléseink szerint a Pt/Al₂O₃-on képződött —NCO termikus stabilitása érzékenyen függött az előállítás körülményeitől. Lényegesen stabilisabb komplex keletkezett magasabb hőmérsékleten, mint alacsonyabban. Jelentősen megnőtt a komplex stabilitása abban az esetben, amikor a bontás előtt 300 °C-on szén-monoxiddal kezeltük a komplexet tartalmazó felületet, vagy az előállításakor nagyobb CO-tartalmú gázkeveréket használtunk. Megemlítjük, hogy 300 °C-on a szén-monoxidos kezelés nem változtatta meg a 400 °C-on képződött izocianát abszorpciós sávjának intenzitását. Ezzel ellentétben oxidált felületen a komplex lényegesen gyorsabban bomlott.

A 320 °C-on, 10 perces reakcióval előállított komplex esetében, a 2267 cm⁻¹-nél levő csúcs intenzitásának kismértékű csökkenését először 250 °C-on figyeltük meg. További csökkenést tapasztaltunk a hőmérséklet és a bomlási idő növelésével. Míg kezdetben a 2140 cm⁻¹-nél jelentkező csúcs nagyon kicsi, vagy az esetek többségében nehezen kimutatható volt, a hőmérséklet emelésével intenzitása megnőtt és csak 400 °C felett csökkent. Néhány mérési eredményt az 1. ábrán mutatunk be.

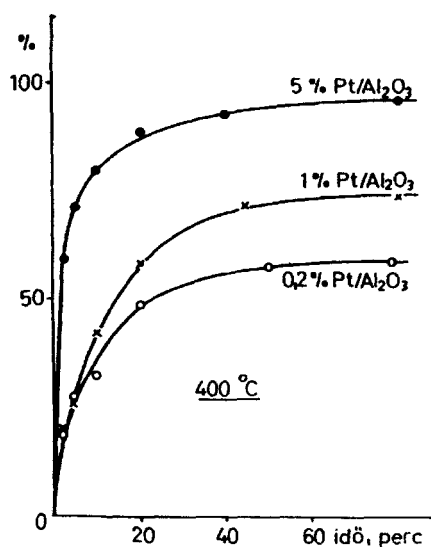


1. ábra

Az izocianát infravörös spektrumának változása az idő függvényében 5% Pt/Al₂O₃-on vákuumban, 400 °C-on. A. 0 perc; B. 5 perc; C. 10 perc; D. 20 perc; E. 30 perc

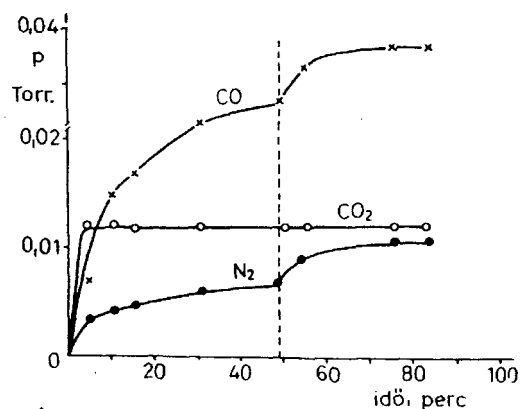
A felületi izocianát komplex stabilitása érzékenyen függött a katalizátor Pt-tartalmától. Növekvő stabilitást kaptunk a Pt-tartalom csökkenésével, amely megfelelt a diszperzitás növekedésének. Amint a 2. ábrán látható, az 5% Pt/Al₂O₃-on az izocianát 400 °C-on már 40–50 perc alatt elbomlik. A 0,2% Pt tartalom esetében ugyanezen idő alatt csak 40%-os bomlást kaptunk, és a reakció a teljes bomlás elérése előtt megállt.

A felületi komplex bomlágörbéje több szakaszra osztható. Kezdetben a bomlás nagyon gyors, ezt követi egy lassúbb szakasz, amely egy rendkívül lassú folyamathoz megy át. Az első gyors periódus rövidebb volt abban az esetben, amikor a felületet szén-monoxiddal 300 °C-on kezeltük.



2. ábra
Az (-NCO) bomlása különböző Pt tartalmú Al_2O_3 -on

Az infravörös vizsgálatokkal egyidőben a bomlástermékeket tömegspektrométerrel analizáltuk. Az $\text{NO} + \text{CO}$, valamint a két gáz közötti reakcióban képződött termékek adszorpciója mértékének csökkentése érdekében az izocianát komplex előállításakor rövid (30–60 s) reakcióidőt használtunk. Ezenkívül a bontás előtt a katalizátort 300°C -on 30 percig szívtattuk. Az ellenőrző vizsgálatok azt mutatták, hogy ilyen körülmények mellett a felületen maradt CO -, CO_2 és különösen az NO -nak a mennyisége lényegesen kisebb, mint az $-\text{NCO}$ bomlásából származó termékeké. A tömegspektrométerrel meghatározott bomlástermékeket a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra
Az izocianát komplex bomlástermékeinek változása az idő függvényében $5\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ -on

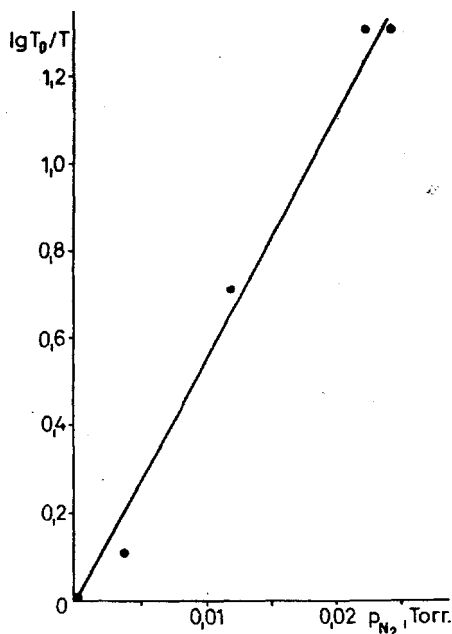
Az első gyors szakaszban CO_2 és N_2 képződött. A CO_2/N_2 hányados 1,2-nek adódott. A bomlás lassú szakaszában (3–5 perc után) CO_2 már nem képződött, a gáztérben csak a CO és N_2 nyomása növekedett. A CO/N_2 hányados mindig nagyobb volt, mint 1. Kb. 40 perc után a bomlás gyakorlatilag leállt. A hőmérsékletet ezután 480°C -ra emeltük. Az N_2 és CO mennyisége tovább nőtt

mindaddig, míg az NCO -ra jellemző abszorpció sáv el nem tűnt. CO_2 képződést ezen a hőmérsékleten már nem észleltünk.

A mérést megismételtük különböző kezdeti intenzitású felületi izocianát komplexekkel is. A kezdeti intenzitásokat és a képződött nitrogén mennyiségét az 1. táblázatban tüntettük fel. Figyelembe véve, hogy az NO adszorpciót követő deszorpció a $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -on az előbbi körülmények között csupán $2,5 \times 10^{-8}$ mól N_2 -t eredményezett, feltételezhető, hogy a bomlás során mért N_2 mennyisége gyakorlatilag teljesen az NCO bomlásából származik.

1. táblázat

Pt-tartalom súly %	Pt diszperzitás %	(-NCO) csúcs kezdeti intenzitása	Képződött N_2 mennyisége mól $\cdot 10^8$	Pt-atomok borítottsága (-NCO)-val %
0,2	34,0	1,4	7,1	135,0
		1,2	5,5	104,8
1	25,3	0,68	22,2	58,0
5	9,1	1,34	30,8	87,8
		0,72	15,8	45,1
		0,082	5,7	16,3



4. ábra
Az izocianát csúcs (2267 cm^{-1}) kezdeti intenzitása és a teljes bomlás során képződött N_2 mennyisége közötti összefüggés $5\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ -on

A 4. ábrán a teljes bomlás során keletkezett N_2 mennyiségét az NCO kezdeti intenzitásának (2267 cm^{-1}) függvényében ábrázoltuk. Méréseink szerint ez az ábrázolás egyenest adott. Ebből az összefüggésből a felületi izocianát 2267 cm^{-1} -nél jelentkező elnyelési sávjának látszólagos abszorpciós koefficiensére $9,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{molekula}$ értéket számítottunk ki az

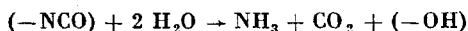
$$E = -\epsilon \frac{V N_A}{FRT} P_N$$

összefüggés alapján, ahol E a mért $-NCO$ csúcs intenzitása 2267 cm^{-1} -nél, ϵ az abszorpciós együttható, V a mérőedény térfogata, N_A az Avogadro-állandó, R a gázállandó, T a hőmérséklet, F a tabletának a fényútra merőlegesen mért geometriai felülete és p_N a bomlás során képződött nitrogén kétszeres nyomása.

Figyelembe véve a katalizátoron levő Pt-atomok diszperzitását és feltételezve, hogy egy $-NCO$ csoport csak egy Pt-atomhoz kapcsolódik, az eredményeink azt mutatják, hogy az 5% Pt/ Al_2O_3 minta esetében a felületi Pt-atomok 18–82%-át $-NCO$ borítja. Az $NO-CO$ reakcióidejének növelésével a felületi komplexek száma is megnőtt és némely esetben a borítottság megközelítette a 100%-ot (1. táblázat).

Hasonló méréseket végeztünk 0,2 és 1% Pt-tartalmú katalizátorokkal is. Ezekben az esetekben az izocianát megnövekedett stabilitása miatt a teljes termikus bomlást még 480°C -on is nehéz volt elérni, ezért a bomlás végső lassú szakaszában a komplexet oxigénnel reagáltattuk, és a reakcióban keletkezett nitrogéntartalmú vegyületek mennyiségéből számítottuk ki a felületi komplex koncentrációját. Az 1. táblázatban közölt adatok szerint a 0,2% Pt/ Al_2O_3 kontakton az izocianát felületi koncentrációja jelentősen meghaladja a felületi Pt-atomok számát.

Ami a felületi komplexeknek a különböző gázokkal való reakcióját illeti, itt csak a főbb eredményeinkre hivatkozunk. Vizsgálataink szerint az NCO leggyorsabban a vízzel reagált el. A 2267 cm^{-1} -nél jelentkező elnyelési sáv vízgőz hatására $200-400^\circ\text{C}$ között néhány perc alatt ammónia képződése közben eltűnt. Az izocianát felületi koncentrációjának és a képződött ammónia mennyiségének összevetéséből kitűnt, hogy az $-NCO$ hidrolízise az



egyenlet szerint teljesen lejátszódott. Ez az eredmény más szavakkal azt jelenti, hogy vízgőz jelenlétében az izocianát abszorpciós sávja intenzitásának csökkenésében a vizsgált körülmények között a helyettesítési reakció lényeges szerepet nem játszik. A többi vizsgált gáz hatásossági sorrendje a hőmérséklettől függött. 300°C -on a következő sorrendet találtuk: $H_2O > O_2 > NO > H_2 > CO$.

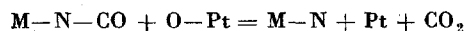
A kísérleti eredmények értékelése

Munkánk legjelentősebb eredménye annak megállapítása, hogy a felületi izocianát komplexek száma bizonyos esetekben meghaladja a felületi Pt-atomok számát. Ebből a tényből arra lehet következtetni, hogy a felületi komplexek jelentős része nem a platinán, hanem az Al_2O_3 hordozón van. Dalla Betta és Shelef nemrég megjelent dolgozatukban a CO és az NCO abszorpciós sávok területének összehasonlításából ezt a lehetőséget szintén feltételezték⁶. Korábbi vizsgálataink, melyek a különböző hordozóknak az izocianát kép-

ződésére és termikus stabilitására kifejtett hatására vonatkoznak azt mutatták, hogy a hordozó jelentősen befolyásolja az izocianátra jellemző elnyelési sáv helyét: a Pt/ TiO_2 -on 2210 cm^{-1} -nél, a Pt/ MgO -on 2241 cm^{-1} -nél, a Pt/ Al_2O_3 -on 2272 cm^{-1} -nél és a Pt/ SiO_2 -on 2318 cm^{-1} -nél jelent meg⁴. (A Pt-tartalom ezekben a kísérletekben 1 súly% volt). Mivel a más úton előállított izocianát a SiO_2 -on 2313 cm^{-1} -nél⁷, MgO -on pedig 2232 cm^{-1} -nél⁸ adott elnyelési sávot, nagyon valószínű, hogy az izocianát ezekben az esetekben is elsősorban a hordozókon helyezkedik el. A Pt/ SiO_2 -on az $NO + CO$ reakcióban képződött izocianát komplex nagy termikus stabilitása összhangban van a $Si-NCO$ sajátosságaival⁷.

Mindezek alapján nem látszik meglepőnek, hogy a Pt/ Al_2O_3 -on képződött komplex bomlása több szakaszból áll. A felületi izocianát stabilitása az egyik a kemisorbeált oxigén koncentrációja, mely az NO disszociatív adszorpciójából származik, a másik a Pt felületi koncentrációja. Nézetünk szerint az izocianát komplex bomlása során a következő folyamatok lejátszódásával számolhatunk:

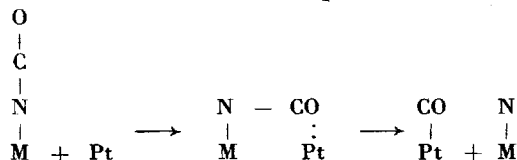
1. Az első gyors szakaszban, amikor CO_2 képződik, az izocianát komplex a kemisorbeált oxigénnel reagál:



(„M” vagy Pt-t vagy Al-t jelent).

A következő lépésben az adszorbeált nitrogén-atomok rekombinálnak. Ez a lépés valószínűleg sokkal lassúbb, mint az első. Méréseink szerint a reakció kezdetén több $CO + CO_2$ keletkezett, mint N_2 , jelezvén, hogy a N-atom a felületen maradt és rekombinációja hosszabb időt igényel. Ezt a tényt látszik alátámasztani az a megfigyelésünk is, hogy a bomlás alatt a bomlástermékek gyors kiszívása után, a CO bevezetésekor a 2267 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs megnőtt.

2. Amikor a kemisorbeált oxigén az NCO -val elreagált, a visszamaradt komplex bomlása az $N-C$ kötés szakadása révén játszódik le és ebben a folyamatban N_2 és CO keletkezik. Összehasonlítva a különböző nemesfémeken és különböző hordozóra felvitt platinán képződött izocianát komplexek bomlását⁴, arra a következtetésre jutottunk, hogy a komplex gyorsabban bomlik a platinán, vagy más nemesfémeken, mint az Al_2O_3 -on vagy a SiO_2 -on. Ezzel összhangban nagyon valószínű, hogy a platina elősegíti a hordozón levő komplex bomlását, az $N-C$ kötés szakadását. Ez nézetünk szerint oly módon mehet végbe, hogy az $-NCO$ -ban levő CO -csoport a szomszédos Pt-atomokkal kölcsönhatásba lép:



⁷ B. A. Morrow, I. A. Cody: J. C. S., Faraday I., 71. 1021. 1975.

⁸ D. D. Eley, G. M. Kiwanuka, C. H. Rochester: J. C. S. Faraday I., 70. 1099. 1974.

⁶ R. B. Dalla Betta, M. Shelef: J. Molec. Catal., 1. 431. 1976.

Ezt a feltételezést látszik alátámasztani az a tény, hogy a bomlás során a 2080 cm^{-1} -nél jelentkező CO csúcs intenzitása átmenetileg megnőtt.

3. Amikor az izocianát komplex elbomlott a platinán, vagy a platina szomszédságában lévő helyeken, a bomlást kizárólag a hordozó határozza meg. Ez a bomlás az N—C kötés szakadása révén játszódhat le a platina katalizáló hatása nélkül. A bomlásnak ez a nagyon lassú szakasza főleg kis platina-tartalomnál kerül előtérbe.

Összefoglalás

A Pt/Al₂O₃-on képződött felületi izocianát komplex bomlását az infravörös spektrofotométerhez kapcsolt tömegspektrométerrel vizsgáltuk. Méréseink szerint a komplex stabilitása érzékenyen függött az előállítás körülményeitől. A stabilitás csökkent a felületi oxigénkoncentráció és Pt-tartalom növelésével. Az izocianát bomlásakor képződött nitrogén mennyiségének meghatározásából kiszámítottuk a felületi izocianát koncentrációját és az izocianát elnyelési sáv (2267 cm^{-1}) látszólagos abszorpciós koeficiensét. Kimutattuk, hogy kis Pt-koncentrációnál az izocianát komplexek száma jelentősen meghaladja a felületi Pt-atomok számát, ami azt jelzi, hogy a komplex, vagy legalábbis annak egy része, a hordozón van.

A gázok reaktivitási sora a hőmérséklettől függött. Vízgőz jelenlétében $200\text{--}400^\circ\text{C}$ között az izocianát komplex gyakorlatilag teljesen ammóniára hidrolizált.

On the reactions of surface isocyanate over platinum catalyst. F. Solymosi, J. Kiss and J. Sárkány

The reactions of isocyanate on Pt/Al₂O₃ were investigated by infrared spectroscopy combined with mass spectrometry. Its stability was found to be very sensitive to the conditions under which the isocyanate was formed. It decreased with the surface concentration of chemisorbed oxygen and with the Pt content of the catalyst. The number of isocyanate species in many cases greatly exceeded the number of surface Pt atoms, indicating that a significant proportion of the isocyanate is located on the carrier. The reactivity order of the gases depended on the temperature. In the presence of water at $200\text{--}400^\circ\text{C}$ the hydrolysis of surface isocyanate into ammonia was almost complete.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke, Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja.

Érkezett: 1978. II. 6.

Etilénglikol és oxidációs származékainak viselkedése platinaelektródon, IV.*

Az oxálsav közttermék oxidációjának hatása a glioxál és glioxálsav anódos polarizációs sajátosságaira

INZELT GYÖRGY és HORÁNYI GYÖRGY**

Előző közleményünkben¹ a glioxál és glioxálsav polarizációs görbéjén mutatkozó első szakasz értelmezésére tettünk kísérletet. Ez az első szakasz 750 mV -nál negatívabb potenciálokon fejeződik be, tehát olyan potenciálokon, amelyeken számottevő oxigénadszorpcióról még nem lehet szó. Megjelenését, alakját a glioxálsavból, illetve glioxálból képződő erősen kemisorbeált molekulák hatásával magyaráztuk. Az elektródpotenciál növelésével az oxálsavat, illetve glioxál esetében a glioxálsavat is eredményező főreakcióra inhibíciós hatást kifejtő kemisorbeált molekulákra vonatkoztatott borítottság egyre kisebb lesz, s ennek következtében jön létre az első „lépcsős” szakasz.

Korábbi vizsgálataink tanúsága szerint² ezt az első lépcsőt további második lépcső is követi.

A második „lépcsőnek” megfelelő potenciáltartományban ($750\text{--}1050\text{ mV}$) a kemisorbeált molekulákra vonatkoztatott borítottság csak egészen kicsi lehet, s nem valószínű, hogy a kemisorpció okozta inhibíciónak jelentős szerepe lenne a második lépcső megjelenésében. Sokkal inkább feltételezhető, hogy az ebben a potenciáltartományban számottevővé váló oxigénadszorpció, vagy az első lépcsőnek megfelelő potenciálintervallumtól eltérően, a képződő oxálsav további oxidációjának hatása tükröződik a polarizációs görbe alakjában.

Jelen közleményünkben a második lépcsővel kapcsolatos kísérleti eredményeket mutatjuk be és kísérletet teszünk a jelenségek értelmezésére.

Az előző közleményekben ismertetett kísérleti módszereket alkalmaztuk minden változtatás nélkül. A keverés hatását fényes és platinázott platina forgó korongelektróddal vizsgáltuk, az elektródok geometriai felülete $0,126\text{ cm}^2$ volt. A kormozott elektródok durvasági faktora 300 körül mozgott. A kísérleti adatok feldolgozása, ábrázolása is az előző közleményben¹ alkalmazott eljárásoknak megfelelően történt.

* III. közlemény: ¹

** Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete

¹ Inzelt Gy., Horányi Gy.: Magyar. Kém. Folyóirat, 84. 355. 1978.

² Horányi Gy., Inzelt Gy., Szetey Z.-né: Magyar. Kém. Folyóirat, 84. 217. 1978.